Ueber

Einwirkungen von Hydroperoxyd.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Facultät der Universität zu Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

von

Arnold Nabl

wohnhaft zu **Wien.**

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben, G. m. b. H.

1902.

Referent: Prof. Dr. Michaelis.

Meinem lieben Vater und meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549205_0019

Einleitung.

In einer Arbeit „über die unterschweflige (hydroschweflige) Säure“ [1]) stellte ich in Aussicht dem bereits von Bernthsen vermutheten Zusammenhange zwischen Thioschwefelsäure, hydroschwefliger Säure und pyroschwefliger Säure experimentell näher zu treten, da ich wie Bernthsen indirect durch Titration, direct durch Analyse die Zusammensetzung des Zinksalzes zu ZnS_2O_4 fand.

Im Januar des folgenden Jahres erfolgte die Publication einer Arbeit von Bernthsen und Bazlen,[2]) welche sich mit der Reindarstellung des Natriumhydrosulfites beschäftigt, und in welcher die Zusammensetzung desselben übereinstimmend mit der meines Zinksalzes durch directe Analysen zu $Na_2S_2O_4$ gefunden wurde. Obwohl die Veröffentlichung dieser Arbeit später erfolgte, gebührt die Priorität ein reines Salz der hydroschwefligen Säure dargestellt und analysirt zu haben, Bernthsen und Bazlen, da bereits am 23. Mai 1899 die Deutsche Patentanmeldung seitens der Badischen Anilin- und Sodafabrik erfolgte, während meine Arbeit das Datum des 6. Juli 1899 trägt.

---

[1]) Monatshefte. Mat. natw. Classe Bd. CVIII.

[2]) B. 1900. S. 128.

Im Uebrigen lag es mir fern eine neue Darstellungsweise des Zinkhydrosulfites zu versuchen, da die spärliche Ausbeute an reinem Salz, bei Einwirkung von Schwefeldioxyd auf in absolutem Alkohol suspendirtes Zink, diesen Process strenge beurtheilt als blosse Bildung hinstellte. Die Arbeit zielte lediglich dahin, mir Gewissheit zu verschaffen, ob die Zusammensetzung der hydroschwefligen Säure thatsächlich der von Bernthsen angegebenen entspricht. Erst dann konnte von jenem oben besprochenen Zusammenhange die Rede sein.

Da nun diese Zusammensetzung doppelt bestätigt erschien, stellte ich Versuche an durch Addition eines Sauerstoffatomes an Natriumthiosulfat zum Natriumhydrosulfit zu gelangen. Weil es sich hier aber um genaue quantitative Zufuhr von Sauerstoff handelte, wandte ich als Oxydationsmittel titrirte Lösungen von Hydroperoxyd an, in der Meinung, die Reaction werde nach der Gleichung

$$Na_2S_2O_3 + H_2O_2 = Na_2S_2O_4 + H_2O$$

verlaufen. Wie ich jedoch in einer vorläufigen Mittheilung[1]) publicirte, fand ich, dass bei Einwirkung geringer Mengen Peroxyd auf Natriumthiosulfat eine basisch reagirende Verbindung entsteht. Ich bezeichnete dieselbe damals mit einigem Rechte als eine basisch reagirende Verbindung des Schwefels, weil die Titration unter meiner Voraussetzung ein Molekulargewicht von 80 andeutete, was mit dieser theoretischen Annahme vollkommen übereinstimmte, wenn ausserdem die Reactionsproducte Natriumsulfat und Thiosulfat gefunden wurden.

---

[1]) B. 33. S. 3093.

Ich stellte damals, allerdings mit dem Bemerken, dass dies mein letztes Wort nicht sei, die Gleichung auf:

$$2\,Na_2S_2O_3 + H_2O_2 = Na_2SO_4 + Na_2SO_3 + S_2HOH.$$

Bei weiteren, mitunter recht schwierigen Arbeiten fand ich jedoch, dass diese Gleichung den thatsächlichen Verlauf der Reaction nicht wiedergiebt und sah mich veranlasst, meine vorläufige Mittheilung in Kürze zu berichtigen,[1]) mit dem Bemerken, an anderer Stelle, die dieser Mittheilung zu Grunde liegenden Untersuchungen zu veröffentlichen.

---

[1]) B. 33. S. 3554.

Experimenteller Theil.

Im Vordergrunde meiner Bestrebungen stand die quantitative Ermittelung des Verhältnisses, nach welchem bei Einwirkung von Hydroperoxyd auf Natriumthiosulfat die grösste Menge der basisch reagirenden Verbindung entsteht. Zu diesem Zwecke liess ich zu gewogenen Mengen in Wasser gelössten Thiosulfates, das durch mehrmaliges Umkrystallysiren gereinigt war, bestimmte Volumina Peroxyd von bekanntem Gehalte langsam zutropfen, indem stets mit $^1/_{10}$ Normalsalzsäure neutralisirt wurde. Als Indicator diente Lacmus. Es darf immer nur sehr wenig Säure hinzukommen, und sehr verdünnte Säure, da sonst das Thiosulfat schnell unter Schwefelausscheidung zersetzt wird. Nachdem so tropfenweise die gewünschte Menge Peroxyd zugegeben ist, und die in Lösung befindliche Lacmustinctur sich von der Zeit der letzten Neutralisation, nach einer halben Stunde nicht mehr bläut, wird dieselbe mit Wasser auf ein bestimmtes Volum verdünnt und — vorausgesetzt, dass man Thiosulfat im Ueberschusse anwandte, mit Jod titrirt. Aus der Differenz des angewandten Thiosulfates und dem noch vorhandenen, findet man dann die Menge des in Reaction getretenen Thiosulfates, und aus dieser, bei dem bekannten Gewichte des Peroxydes, die Gewichtsmengen, welche mit einander in Reaction

traten. Die Befürchtung, dass die Ermittelung des nach dem Behandeln mit Peroxyd zurückgebliebenen Thiosulfates mit Jod nicht durchführbar sein dürfte,[1]) erwies sich als unnöthig. Jedoch bekommt man selten gut übereinstimmende Resultate, da das Peroxyd relativ concentrirt ist, also durch verhältnissmässig kleine Mengen Peroxyd viel Thiosulfat aufgebraucht wird, der Ablesungsfehler durch eine entsprechende Verdünnung aber deshalb nicht corrigirt werden kann, weil bei grösserer Verdünnung die Reaction sehr langsam und unvollständig verläuft.[2])

Bei Werthbestimmung des Peroxydes[3]) bediente ich mich stets der jodometrischen Methode von Schöne.

Ermittelung des Verhältnisses, in welchem das Thiosulfat und Peroxyd reagirt.

$1\ cm^3\ H_2O_2$ - Lösung $= 0{,}01452\ gr\ H_2O_2$

No.	Angewandte Menge $Na_2S_2O_3$ (wasserfrei)	Angewandte Menge H_2O_2 in cm^3	Angewandte Menge H_2O_2 in gr
I.	0,8119 gr	4,0	0,05808
II.	0,6241 gr	4,0	0,05808

No.	Nach dem Behandeln mit H_2O_2 vorhandenes Thiosulfat	Aufgebrauchtes Thiosulfat	Berechnete Menge des gebrauchten Thiosulfates für $2\,Na_2S_2O_3 : H_2O_2$
I.	0,2719 gr	0,5400 gr	0,5402
II.	0,0843 gr	0,5398 gr	0,5402

Diese Zahlen bestätigen vollauf das schon früher von mir angenommene Verhältniss.

Meine Versuche waren nun darauf gerichtet, diese Base als Salz zu isoliren; bei diesen Versuchen wandte ich $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure zur Neutrali-

---

[1]) l. c.

[2]) vergl. Schöne, A. Bd. 195. S. 228.

[3]) Dasselbe war 30%iges Merk'sches Präparat und wurde stets nach Bedarf verdünnt.

sation an, dampfte nachdem diese erreicht die Lösung ein und versuchte nun diese vermeintliche, basisch reagirende Verbindung des Schwefels zu isoliren. Lösung geringer Mengen Substanz erfolgte durch Alkohol. Da ich jedoch nach Verdunsten desselben stets Natriumsulfat neben Schwefel erhielt, beschloss ich nunmehr, Bariumthiosulfat als Ausgangsmaterial zu wählen, da mir dann eine Verunreinigung der löslichen Substanz als unmöglich erschien. Ich musste, wie beim Natriumthiosulfat auch hier stets mit genau gewogenen Mengen arbeiten; einheitliche Angaben bezüglich des Krystallwassergehaltes der Bariumverbindung nach dem Trocknen auf 100° sind jedoch in der Litteratur nicht enthalten.

Bariumthiosulfat besitzt ein Molekül Krystallwasser. Nach Rose und Letts[1]) soll dieses eine Molekül schon bei 100° entweichen; nach Rammelsberg[2]) erst bei 170°. Ich musste mir nun Gewissheit verschaffen, ob das Salz bei 100° erhitzt, das Krystallwasser verliert. Dasselbe wurde durch Fällung von Natriumthiosulfat mit Chlorbarium, wie üblich, dargestellt, und dann sorgfältigst mit Wasser gewaschen. Nach zweistündigem Erhitzen des trockenen Salzes auf 100—110° konnte keine Gewichtsabnahme wahrgenommen werden und auch die Bariumbestimmung spricht dafür, dass bei 100° das Wasser noch zurückgehalten wird.

Analyse.

I. 0,2728 gr des so getrockneten Salzes gaben in der Muffel mit concentrirter Schwefelsäure abgeraucht und dann geglüht 0,2378 gr Bariumsulfat.

II. 0,3518 gr desselben Salzes gaben auf die gleiche Weise behandelt 0,3071 gr Bariumsulfat.

[1]) P. A. Bd. 21. S. 437.
[2]) P. A. Bd. 56. S. 295.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $BaS_2O_3+H_2O$
Ba I. 51,33; II. 51,40	Ba . . . 51,39.

Ich verfuhr nun so, dass gewogene Mengen Bariumthiosulfat in wenig Wasser suspendirt, mit Lacmuslösung versetzt, und dann unter portionenweiser Zugabe der entsprechenden Menge verdünnten Peroxydes mit $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure neutralisirt wurde. Bei einiger Uebung gelingt es leicht, trotz des suspendirten Thiosulfates und gebildeten Bariumsulfats, die nach Zusatz von Schwefelsäure sich röthende Flüssigkeit wieder in Blau umschlagen zu sehen. Sowie die berechnete Menge Peroxyd zugegeben war, versetzte ich mit etwas überschüssiger Schwefelsäure und liess einige Zeit stehen. Nachdem ich dann mit reinstem Bariumcarbonat neutralisirte, gab ich Alkohol (1 : 1) zu und filtrirte ab. Die klare Lösung, welche nun schöne grüne Fluorescenz zeigt, die jedoch nicht wie ich irrthümlich annahm der Base eigen ist, sondern von einer eigenthümlichen Lacmusverbindung herstammt, wurde am Wasserbade eingedampft. Mit zunehmender Concentration trübte sich die Lösung und es hinterblieb endlich ein in Wasser unlöslicher Rückstand, der aus Bariumsulfat und Schwefel bestand. Jetzt war es ganz klar, dass dieses Bariumsulfat nur durch Zersetzung einer anderen in Weingeist löslichen schwefelhaltigen Bariumverbindung entstanden sein konnte. Statt nun das Filtrat am Wasserbade einzudampfen, destillirte ich im Vacuum ab. Da aber selbst hier durch die luftzuführende Kapillare Zersetzung eintrat, so destillirte ich im vollständigen Vacuum. Um Siedeverzug, der häufiges Platzen der Kolben zur Folge hatte, zu verhindern, gab ich in die Flüssigkeit einige kleine Glasröhrchen, die an dem aus der Flüssigkeit ragenden Theile zugeschmolzen waren. Dadurch,

dass der Druck in den Röhrchen sich stets mit dem Aussendrucke auszugleichen strebt, hüpfen dieselben in der Flüssigkeit herum und befördern das Sieden, wenigstens so lange die Lösung nicht sehr concentrirt ist, beträchtlich.

Wenn man so bei einer 25° nicht übersteigenden Temperatur den Weingeist und das Wasser abdestillirt hat, hinterbleibt ein weisser, blasiger Rückstand; derselbe wird in sehr wenig Wasser gelöst. Mit Alkohol versetzt und dann mit Aether gefällt, erhält man einen weissen fein vertheilten Niederschlag, der innerhalb weniger Stunden schöne, weisse Nadeln bildet. Abgesaugt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, zeigten dieselben nach 35 Stunden constantes Gewicht.

Beim Glühen verbrannte Schwefel, und Bariumsulfat blieb zurück.

Analyse.

Bariumbestimmung.

In einem Platintiegel geglüht, dann in der Muffel mit concentrirter Schwefelsäure benetzt, abgeraucht und nach abermaligem Glühen gewogen, gaben:

I. 0,2239 gr Substanz 0,1373 gr Bariumsulfat.
II. 0,2182 gr Substanz 0,1339 gr Bariumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $BaS_4O_6+H_2O$
Ba	I. 36,10; II. 36,13	Ba . . . 36,19.

Schwefelbestimmung.

Bei Ermittelung des Gesammtschwefels bediente ich mich der Methode von Carius; es ergaben:

I. 0,1573 gr Substanz 0,3853 gr Bariumsulfat,
II. 0,2318 gr Substanz 0,5673 gr Bariumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $BaS_4O_6+H_2O$
S	I. 33,58; II. 33,55	S . . . 33,78.

Wasserbestimmung.

Das Krystallwasser bestimmte ich direct durch Erhitzen der mit Bleichromat gemengten Substanz unter Bleisuperoxyd-Vorlage und Wiegen des entwichenen Wassers.

2,4716 gr Substanz ergaben 0,1224 gr Wasser.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $BaS_4O_6 + H_2O$
H_2O . . . 4,95	H_2O . . . 4,74.

Diese Analysen lassen keinen Zweifel mehr obwalten, dass hier reines Bariumtetrathionat vorlag. Bei der leichten Zersetzlichkeit dieser Verbindung war auch die stete Bildung von Sulfat aufgeklärt. Damit aber Tetrathionat entstehen konnte, musste das Hydroperoxyd so reagiren wie Jod, und dabei muss zwingender Weise die Bildung von Natronhydrat angenommen werden. Über die Art der Einwirkung, welche auf zweierlei Weise erfolgen konnte, giebt strenge genommen diese Reaction noch keine Aufklärung; doch ergiebt sich aus der Analyse des entstandenen Salzes und der noch folgenden Bestimmung des Natronhydrates die Gleichung:

$$2Na_2S_2O_3 + H_2O_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaOH.$$
$$(2NaOH + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2H_2O.)$$

Da bei Fesstellung des Verhältnisses, in welchem Thiosulfat und Peroxyd mit einander reagiren, die Base gleich mit Salzsäure neutralisirt wurde, so hatte ich durch die abgelesene Salzsäuremenge gleich das bei der Reaction entstandene Natronhydrat quantitativ bestimmt. Wie schon früher erwähnt, erhält man hier selten gute Resultate. Bei Zugabe von etwas zu viel Peroxyd auf einmal (oft schon zwei Tropfen) oder auch nur das Belassen der alkalischen Lösung auf sehr kurze Zeit, bedingt gleich wesentlich niedrigere Resultate; ich kann aus

diesem Grunde hier nur zwei der zahlreichen Bestimmungen bringen, da, wenn nicht für Beides, so oft entweder für aufgebrauchtes Thiosulfat oder gebildete Natronlauge unbrauchbare Werthe gefunden wurden. Immerhin sieht man aus den folgenden Zahlen, dass man bei äusserst vorsichtigem Arbeiten, die Reaction so leiten kann, dass fast quantitativ Natronhydrat, somit auch die der obigen Gleichung entsprechende Menge Tetrathionat entsteht, und wie man sich leicht überzeugen kann, nur minimale Spuren von Natriumsulfat gebildet werden.

Volumetrische Bestimmung der Natronlauge, anlehnend an die frühere Tabelle S. 9.

1 cm^3 HCl Lösung = 0,07300 gr HCl.

No.	Verbrauchte Menge HCl in cm^3	Verbrauchte Menge HCl in gr	Berechnete Menge HCl für die entspr. 2NaOH
I.	16,3 cm^3	0,11899 gr	0,1247 gr
II.	16,0 cm^3	0,11680 gr	0,1247 gr

Trotzdem hatte ich in meiner ersten Mittheilung schwefelsaures Natrium als einen der Hauptbestandtheile der Reactionsproducte aufgestellt, und es sei mir hier gestattet mit einigen Worten dieses Fehlers Erwähnung zu thun. Als ich damals die Titrationen fertiggestellt hatte, richtete ich, nachdem ich die Base nicht isoliren konnte, mein Hauptaugenmerk auf die übrigen Endproducte bei der Einwirkung von Peroxyd auf Natriumthiosulfat im bekannten Molekularverhältniss.

Da ich bei der volumetrischen Bestimmung der reagirenden Gewichtsmengen von Thiosulfat und Peroxyd nach stattgehabter Neutralisation der Base, das Thiosulfat stets aufgebraucht fand, so nahm ich, als ich die Reactionsproducte zu studiren begann, immer nur die berechneten Mengen Thiosulfat und Peroxyd,

und begann dann ohne die Base neutralisirt zu haben die Reaction; ich fand dann natürlich Schwefelsäure und auch schweflige Säure, die jedoch erst secundär aus noch unaufgebrauchtem Thiosulfat entstanden war. Auf Thiosulfat zu prüfen, dachte ich jedoch nicht, da ich es bei den Titrationen schon oft aufgebraucht gefunden hatte. Nachdem ich ferner annahm, dass die von mir vermuthete Base sich mit einem Molekül Schwefelsäure verbinden könnte — also mit 2 Molekülen Salzsäure, so war das unter dieser Voraussetzung aus der Titration berechnete Molekulargewicht von ungefähr 80 nicht angethan, mich von der Nichtanwesenheit dieser Verbindung zu überzeugen, deren Molekulargewicht 82 betragen hätte. Nach den nun von mir gemachten Erfahrungen ging ich daran den Verlauf der Reaction zwischen 2 Molekeln Natriumthiosulfat und einer Molekel Hydroperoxyd ohne Neutralisation zu studiren, in der Absicht, durch das Studium solcher Reactionen Allgemeinheiten bei dessen Einwirkungen zu erkennen. So einfach aber die erste von mir angegebene Gleichung bei Neutralisation von Säure ist, so complicirt und verwickelt erschien die Formulirung dieser Reaction werden zu wollen.

Wenn man die Gleichung:

$$Na_2S_2O_3 + 4H_2O_2 = Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 3H_2O$$

betrachtet, welche Eliasberg[1]) aufgestellt hatte, und welche als solche unanfechtbar ist, so kann man dieselbe nicht ohne Weiteres in Phasen theilen und einen Schluss auf das Verhältniss $2Na_2S_2O_3 : H_2O_2$ ziehen: man bekäme dann stets freie Schwefelsäure (respective saures schwefelsaures Natrium) die auf noch vorhandenes Thiosulfat einwirken muss; und das noch nicht aufgebrauchte Peroxyd würde wieder auf noch unzersetztes Thiosulfat reagiren.

1) B. 19. S. 322.

Es gelang mir, die zwei wichtigsten Reactionsphasen zu fassen und aus diesen, sowie aus Untersuchungen, die ich an Thiosulfatlösungen, welche in der Hitze mit Peroxyd gefällt wurden, ergeben sich Thatsachen, die zu gut gestützten Schlüssen über die Constitution und Wirkungsweise des Peroxydes berechtigen.

Qualitative Untersuchung der Reactionsproducte.

Gewogene Mengen Natriumthiosulfat wurden mit der berechneten Menge Peroxyd, bei gewöhnlicher Temperatur versetzt und sich selbst überlassen; die Reaction, die je nach der Verdünnung der wässerigen Lösung des Thiosulfates schneller oder langsamer, jedoch bei den hier in Betracht kommenden Volumverhältnissen stets in wenigen Minuten beginnt, setzt heftig ein und macht sich durch eine Temperatursteigerung von nicht selten bis 15° bemerkbar, lässt aber mit der durch die Reaction fortschreitenden Verdünnung des Peroxydes bald nach und wird so schwach, dass noch geraume Zeit nach Beginn derselben Peroxyd spurenweise nachweisbar ist.

Die Lösung blieb nach beendeter Reaction klar, mit Schwefelsäure versetzt gab ein Theil derselben Schwefelabscheidung und Geruch nach Schwefeldioxyd — was auf Natriumthiosulfat hinwies. Ich liess daher in das Reactionsgemisch so lange Jod-Jodkalium zufliessen bis ein Tropfen schwach gelb färbte. Dann wurde die Lösung angesäuert und abermals mit Jodlösung die Abwesenheit von Sulfit constatirt. Nachdem sich Natriumtetrathionat schon im Gange der Analyse aus Thiosulfat durch Jod gebildet hat, musste ich auf den quantitativen Nachweis desselben verzichten und blieb die Bestimmung dieser Verbindung der quantitativen Analyse vorbehalten.

Nun versetzte ich mit Chlorbarium und erhielt einen in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag, der die Anwesenheit von Schwefelsäure kennzeichnete; derselbe wurde, ohne erhitzt worden zu sein, abfiltrirt und im Filtrat wurde die Zersetzung des Bariumtetrathionates durch rasches Eindampfen auf dem Wasserbade bis zur Trockene vorgenommen. Der Rückstand wurde mit wenig warmem Wasser behandelt und abfiltrirt. Ein Versuch, das in Lösung befindliche Salz mit Kaliumpermanganat zu oxydiren, blieb erfolglos, doch durch Oxydation mit Chlor, wie auch mit Hydroperoxyd, erhielt ich Bariumsulfat, was die Anwesenheit von Dithionat andeutete. Ueberdies gab ein Theil der Lösung angesäuert und gekocht Geruch nach schwefliger Säure, während in der Lösung ein Niederschlag von Bariumsulfat entstand. Zum Schlusse sei noch bemerkt, dass das Reactionsgemisch nicht sauer, sondern fast ganz neutral reagirte, sämmtliche Säuren daher, die hier nachgewiesen wurden, in Form ihrer Natriumsalze vorhanden sein müssen.

Quantitative Bestimmung der Reactionsgleichung.

Bestimmung des Natriumthiosulfates.

I. 0,7453 gr Natriumthiosulfat[1]) (= 0,3019 gr Schwefel) mit 4,8 cm^3 Hydroperoxyd (1 cm^3 = 0,01673 gr H_2O_2) versetzt und hierauf 3 Stunden sich selbst überlassen, verbrauchten 36,0 cm^3 Jodlösung (1 cm^3 = 0,01241 gr J). Dies entspricht einer Gewichtsmenge von 0,5572 gr Natriumthiosulfat (= 0,22605 gr Schwefel) und bezogen auf 100 Theile . . 74,8 % S.

[1]) Alle Angaben von Natriumthiosulfat beziehen sich auf wasserfreies Salz.

II. 0,8292gr Natriumthiosulfat (= 0,3359gr Schwefel) mit 5,3 cm^3 derselben Peroxydlösung versetzt, verbrauchten 40,4 cm^3 gleichwerthiger Jodlösung wie zuvor, nach einer Reactionsdauer von $3^1/_4$ Stunden. Es entspricht dies 0,6253 gr Natriumthiosulfat (= 0,2533 gr Schwefel), folglich . . . . . 75,4 % S.

Bestimmung des Natriumsulfates.

I. Die mit Jod titrirte Lösung wurde mit Chlorbarium in der Kälte gefällt, die noch trübe Flüssigkeit mehrmals filtrirt bis sie klar durchging, zuerst mit kaltem und dann mit heissem Wasser gewaschen. Ich erhielt so 0,1450 gr Bariumsulfat (= 0,01988 gr Schwefel) und von 100 Theilen Schwefel des angewandten Thiosulfates. . 6,55 % S.

II. Die wie bei I. behandelte Lösung gab 0,1689 gr Bariumsulfat (= 0,02311 gr Schwefel), folglich . . . . . 6,88 % S.

Bestimmung des Natriumtetrathionates.

I. Nachdem bei Bestimmung des Natriumsulfates der gefällte Niederschlag auf dem Filter mit Wasser ausgewaschen worden war, versetzte ich das klare Filtrat noch mit Chlorbarium und dampfte am siedenden Wasserbade zur Trockene ab. Der Rückstand, der aus Schwefel und Bariumsulfat (und Natriumjodid) besteht, wurde nun mit heissem Wasser auf ein Filter gespült und unter Verwahrung des ersten Theiles vom Waschwasser und Filtrat gewaschen. Das Filter wurde sammt Niederschlag im Platintiegel geglüht und dann mit etwas Schwefelsäure abgeraucht. Ich erhielt so 0,4802 gr Bariumsulfat (= 0,5561 gr Natriumtetrathionat = 0,2637 gr Schwefel). Da aber die bei der volumetrischen Bestimmung des vorhandenen Thiosulfates gefundenen 0,5572 gr Natriumthiosulfat 0,4115 gr Bariumsulfat

(= 0,4795 gr Natriumtetrathionat = 0,2257 gr Schwefel) geben müssen, so entfallen für bei der Reaction gebildetes Natriumtetrathionat 0,0687 gr Bariumsulfat (= 0,0802 gr Natriumtetrathionat = 0,0380 gr Schwefel) und es ergiebt für Natriumtetrathionat die Analyse . . . . . 12,6 % S.

II. Bei gleichem Verfahren, wie vorher, erhielt ich 0.5375 gr Bariumsulfat (= 0,6225 gr Natriumtetrathionat = 0,2959 gr Schwefel) und nachdem von 0,6253 gr Thiosulfat 0,4611 gr Bariumsulfat resultiren, (= 0,5339 gr Natriumtetrathionat = 0,2532 gr Schwefel) so erübrigen für das als ursprüngliches Reactionsproduct gebildete Tetrathionat 0,0764 gr Bariumsulfat (= 0,0886 gr Natriumtetrathionat = 0,0420 gr Schwefel), daher . . . . . 12,5 % S.

Bestimmung des Natriumdithionates.

I. Das bei Bestimmung des Tetrathionates verwahrte Filtrat, wurde in der Wärme mit überschüssigem Hydroperoxyd versetzt, und unter Zugabe von etwas Chlorbarium gekocht. Ich erhielt so 0,1401 gr Bariumsulfat (= 0,06179 gr Natriumdithionat = 0,01921 gr Schwefel, daher . . 6,35 % S.

II. Der Versuch misslang, doch berechnet sich aus der Differenz der Summe der bei Thiosulfat, Sulfat und Tetrathionat gefundenen Procente Schwefel von 100, der als Natriumdithionat vorhandene Schwefel zu . . . . . 5,2 % S.

Wenn wir diese procentualen Angaben je nach der Anzahl der in einer Molekel jeder dieser Verbindungen enthaltenen Schwefelatome, also durch 2, 1, 4 und 2, dividiren, so erhalten wir für

	I.	II.	
$Na_2S_2O_3$	37,4	37,7	(12)
Na_2SO_4	6,5	6,8	(2)
$Na_2S_4O_6$	3,1	3,1	(1)
$Na_2S_2O_6$	3,1	2,6	(1)

Aus diesen Zahlen ergeben sich aber annähernd die oben eingeklammerten Zahlenwerthe.

Da jedoch bei diesen Versuchsreihen auf je zwei Molekeln Thiosulfat eine Molekel Peroxyd gerechnet wurde, 75 % des angewandten Thiosulfates nach der Reaction aber noch vorhanden sind, so giebt folgende Gleichung den Vorgang wieder:

$$16\,Na_2S_2O_3 + 8\,H_2O_2 = 12\,Na_2S_2O_3 + 2\,Na_2SO_4 + Na\,S_4O_6 + Na_2S_2O_6 + 8\,H_2O.$$

Nachdem aber auch bei dieser Reaction eine Molekel Tetrathionat entsteht, so erscheint es ausser Frage, dass auch hier die Reaction nach:

I. $2\,Na_2S_2O_3 + H_2O_2 = Na_2S_4O_6 + 2\,NaOH$

eingeleitet wird, dann bleiben aber noch 7 Molekeln Peroxyd und 2 Molekeln Thiosulfat zur Reaction übrig und diese sollten nach:

II. $2\,Na_2S_2O_3 + 7\,H_2O_2 = 2\,Na_2SO_4 + H_2S_2O_6 + 6\,H_2O$

unter Neutralisation der bei I. enstandenen Natronlauge durch die Dithionsäure einwirken.

Die Reaction I. scheint mir genügend untersucht und es erübrigt nur mehr die quantitative Prüfung der Gleichung II.

Thatsächlich verschwindet im Verhältniss $2\,Na_2S_2O_3 : 7\,H_2O_2$ das Thiosulfat schon gänzlich, doch ist sehr lange nach Beginn der Reaction Peroxyd in geringen Mengen noch nachweisbar. So grosse Sorgfalt ich auch auf das Studium dieser Reaction verwandte, konnte es mir doch nicht gelingen, genaue Werthe zu erhalten, da einerseits die entstehende Dithionsäure gleich durch noch vorhandenes Peroxyd zu Schwefelsäure oxydirt wird, und man so zu hohe Werthe für Schwefel als Natriumsulfat berechnen muss, andererseits aber nach dem Eindampfen des die Dithionsäure enthaltenen Filtrates

noch etwas vorhandenenes Peroxyd einen Theil des sonst als Schwefeldioxyd entweichenden Schwefels ebenfalls zu Schwefelsäure oxydirt und man dann einen kleinen Theil des erhaltenen Bariumsulfates auf doppelt so viel Dithionsäure rechnet, als thatsächlich vorhanden.

Qualitative Prüfung.

Wie schon oben erwähnt, verschwindet im Verhältniss $2\,Na_2S_2O_3 : 7\,H_2O_2$ das Thiosulfat gänzlich. Mit Chlorbarium versetzt, gab die Lösung einen in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag von Bariumsulfat. Das klare Filtrat wurde in zwei Portionen getheilt. Die eine Hälfte wurde am Wasserbade eingedampft und es hinterblieb nach Entwickelung von Schwefeldioxyd, Schwefelsäure, die durch etwas Schwefel getrübt war, neben Bariumsulfat. Die zweite Hälfte der Lösung wurde mit Natronlauge neutralisirt und dann eingedampft; der Rückstand gab geglüht Natriumsulfat neben etwas Bariumsulfat und entwickelte Schwefeldioxyd. Beide Reactionen sprechen für die Anwesenheit von Dithionsäure.

Quantitative Bestimmung.

Schwefelsäurebestimmung.

I. 0,8296 gr Natriumthiosulfat gaben, mit Hydroperoxyd in der Kälte, im Verhältniss 2 : 7 versetzt, nach 1 stündiger Reactionsdauer mit Chlorbarium in der Kälte gefällt 1,3262 gr Bariumsulfat. Dies entspricht wieder bezogen auf den Gesammtschwefel des angewandten Thiosulfates . . 54,1 % S.

II. 0,7430 gr Thiosulfat, im selben Verhältnisse mit Peroxyd behandelt, ergaben nach 3stündiger Reactionsdauer in der Kälte mit Chlorbarium gefällt, und zwar so, dass ein Ueberschuss an diesem

Reagens möglichst vermieden wurde 1,2752 gr Bariumsulfat, was berechnet, wie bei I. entspricht. . . . . 58,1% S.

Bestimmung der Dithionsäure.

I. In das Filtrat vom Bariumsulfat wurde in der Hitze, nachdem vorher noch etwas Chlorbarium zugegeben worden war, Chlorgas eingeleitet. Nach 2stündigem Einleiten liess ich den Niederschlag absetzen und erhielt, nachdem ich mich überzeugte, dass mit Chlorbarium keine Fällung mehr eintrat, 1,1625 gr Bariumsulfat; dies entspricht . . 47,4% S.

II. Das Filtrat von II. wurde auf dem Wasserbade eingedampft, nachdem keine Schwefeldioxydentwickelung mehr stattfand, wurde der Rückstand mit heissem Wasser verdünnt und mit Chlorbarium gefällt; ich erhielt so 0,6100 gr Bariumsulfat; diese entsprechen jedoch 0,4232 gr Dithionsäure, also . . . . . 55,5% S.

Unter den hier obwaltenden erschwerenden Umständen dürften diese Bestimmungen genügen, zu dem Schlusse zu berechtigen, dass die Reactionsproducte, Natriumsulfat und Dithionsäure im molekularen Verhältnisse 2:1 stehen. Daraus ergiebt sich jedoch, dass die Oxydation des Natriumthiosulfates durch Hydroperoxyd in der Kälte nicht so vor sich geht, wie Eliasberg dieselbe in der Wärme auffasst, sondern vielmehr nach:

$$2\,Na_2S_2O_3 + 7\,H_2O_2 = 2\,Na_2SO_4 + H_2S_2O_6.$$
$$H_2S_2O_6 + H_2O_2 = 2\,H_2SO_4.$$
$$2\,Na_2S_2O_3 + 8\,H_2O_2 = 2\,Na_2SO_4 + H_2SO_4.$$

Da der Verlauf der Reaction in der Wärme von Eliasberg nicht weiter studirt wurde, so wäre vorläufig ein Schluss, dass Peroxyd in der Wärme anders reagirt als in der Kälte noch unbegründet.

Der Beweis, dass dies aber thatsächlich der Fall ist, soll in folgendem an Hand von Versuchen geführt werden.

Früher habe ich schon nachgewiesen, dass bei der Oxydation von Natriumthiosulfat mit Peroxyd im Verhältnisse 2 : 1 bei gewöhnlicher Temperatur einmal 6,55 und einmal 6,88 % Schwefel des Gesammtschwefels vom angewandten Thiosulfat als Natriumsulfat gefunden wurden, und um einen Vergleich ziehen zu können, erübrigt nur mehr die Bestimmung des als Natriumsulfat vorhandenen Schwefels, wenn die Reaction derselben Gewichtsmengen in der Wärme verläuft.

Analyse.

I. 0,5801 gr Natriumthiosulfat wurden in zum Sieden erhitzter wässriger Lösung mit Peroxyd im Verhältnisse 2 : 1 versetzt; dann wurde das Thiosulfat beseitigt und Chlorbarium gefällt; ich erhielt so 0,2216 gr Bariumsulfat und in Procenten des im angewandten Thiosulfat vorhandenen Schwefels

. . . . . 12,92 % S.
gegen früher 6,55 % S.

II. 0,4384 gr Natriumthiosulfat gaben unter denselben Bedingungen wie oben 0,1698 gr Bariumsulfat; dies entsprieht

. . . . . 13,10 % S.
gegen früher 6,88 % S.

Es lag nun die Vermuthung nahe, dass Thiosulfat und Peroxyd im Verhältnisse 1 : 1 bei gewöhnlicher Temperatur genau soviel Sulfat geben werden, wie Thiosulfat und Peroxyd im Verhältnisse 2 : 1 in der Hitze. Es ist dies auch thatsächlich der Fall.

0,4780 gr Natriumthiosulfat gaben mit Peroxyd bei gewöhnlicher Temperatur im Verhältnisse 1 : 1 versetzt, und nach Beseitigung des Thiosulfates mit

Chlorbarium, ohne zu erhitzen, gefällt 0,1894 gr Bariumsulfat also

. . . . . 13,40% S.

gegen oben 12,92% und 13,10% S.

Die Resultate stimmen ja nicht vollständig überein, doch ist diese Erscheinung nur auf die Volumablesung des Hydroperoxydes zurückzuführen, bei der selbst kleine Fehler grosse Differenzen geben. Die Concentration des Peroxydes betrug 0,02157 gr H_2O_2 in 1 cm^3.

Es könnte nun noch der Einwand gemacht werden, dass die höheren Werthe für Sulfat in der Wärme durch Zersetzung des Bariumtetrathionates bedingt sein könnten; doch ist es unschwer sich zu überzeugen, dass aus Natriumtetrathionat durch Chlorbarium in den Concentrationen, wie sie hier eingehalten wurden und welche nie unter 80 cm^3 betrugen, erst nach längerem Kochen Spuren von Bariumsulfat ausgeschieden werden, die den Sulfatgehalt nur um Geringes erhöhen können.

Es erscheint mir denn ausser aller Frage, dass in diesem Falle das Peroxyd bei gewöhnlicher Temperatur ganz anders reagirte als bei erhöhter die dieser Erscheinung entspringenden Folgerungen sollen später zur Sprache kommen.

Einwirkung des Hydroperoxydes auf Bariumsulfit.

Schon früher wurde ein Versuch gemacht in der Einwirkung von Jod auf saures Natriumsulfit ein Analogon zu der Reaction von Jod mit Natriumthiosulfat zu finden. Die diesbezüglichen Angaben sind jedoch, wie bekannt, keineswegs gleichlautende. Während Sokolow und Malcewsky[1]) fanden,

[1]) B. 14. S. 2058.

dass eine verdünnte Lösung von Jod-Jodkalium auf saures Natriumsulfit (2 Molekeln) unter Bildung von Dithionsäure einwirkt, finden Spring und Bourgeois,[1]) dass keine Dithionsäure, sondern nur saures Natriumsulfat und Jodwasserstoff entstehen. Es lag nun nahe auch die Einwirkung von Hydroperoxyd auf Sulfite zu versuchen. Über dieselbe ist nur bekannt, dass Bariumsulfit durch Peroxyd quantitativ in Sulfat übergeführt wird.

In Hinblick darauf, dass die Reaction von Jod auf Thiosulfate viel glatter vor sich geht, als mit Peroxyd, schien mir, mit Rücksicht auf die abweichenden Angaben, der weit undurchsichtigere Verlauf der Reaction von Sulfiten mit Jod das Gelingen einer Umwandlung von Bariumsulfit in Dithionat ziemlich in Frage zu stellen und thatsächlich wollte es anfangs nicht gelingen, unter gleichen Bedingungen wie früher, von Thiosulfat zum Tetrathionat, hier vom Bariumsulfit aus zum Dithionat zu gelangen. Doch im Laufe einiger Vorversuche zeigte sich, dass auch hier, obwohl nur bei vorsichtiger Operation, durch sehr geringe Mengen verdünnten Peroxydes und bei Neutralisation mit ganz verdünnter Schwefelsäure Bariumdithionat erhalten werden kann.

Ich suspendirte fein verriebenes Bariumsulfit, das ich durch Neutralisation von reinstem Bariumcarbonat durch Schwefeldioxyd erhalten hatte, in Wasser, gab etwas Lakmus zu und versetzte mit einem Tropfen ungefähr 1 %tigen Peroxyd. Lässt man nun 1 bis 2 Tropfen sehr verdünnter Schwefelsäure ($^1/_{20}$ normal) zufliessen, so röthet sich die Flüssigkeit, um nach längerem Schütteln wieder blau zu werden. Dann lässt man abermals Schwefel-

[1]) A. 229. S. 707.

säure zu, bis die Lösung nicht mehr alkalisch wird. Nun giebt man wieder Peroxyd zu und verfährt wie zuvor. Es kommt jedoch dann ein Zeitpunkt, und öfter habe ich dies schon nach dem zweiten Tropfen Peroxyd beobachtet, wo auf weitere Zugabe desselben keine Blaufärbung mehr eintritt, trotzdem Sulfit noch in grossem Überschusse vorhanden ist. Man muss dann eine neue Portion Bariumsulfit nehmen und verfährt wie vorher beschrieben. Ich wiederholte diesen Process 16 Mal, filtrirte dann Alles ab und begann auf dem Wasserbade einzudampfen. Während der Einengung des Flüssigkeitsvolums auf ein Drittheil war Trübung eingetreten, die ich durch Filtriren beseitigte. Bei weiterem Eindampfen des klaren Filtrates kehrte diese Erscheinung nicht wieder und endlich schieden sich Krystalle aus, deren Menge immerhin zur Charakterisirung der Substanz genügte. Beim Erhitzen erfolgte Bildung von Schwefeldioxyd und Bariumsulfat blieb zurück. Schon dieser Umstand sprach für die Anwesenheit von Bariumdithionat und die Analyse mag dessen Reinheit bestätigen.

Analyse.

Bariumbestimmung.

Die abgewogenen Mengen der getrockneten Substanz wurden in einem Platintigel geglüht, dann mit Schwefelsäure befeuchtet, in der Muffel abgeraucht und nach abermaligem Glühen gewogen. Es ergaben:

I. 0,2512 gr Substanz 0,1757 gr Bariumsulfat.
II. 0,2013 gr Substanz 0,1403 gr Bariumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $BaS_2O_6 + 2\,ag$
Ba -	I. 41,17; II. 41,03	Ba . . . 41,20.

Schwefelbestimmung.

Den Gesammtschwefel bestimmte ich nach Carius, doch konnte Substanzmangels wegen nur eine Bestimmung gemacht werden.

0,2387 gr Substanz ergaben 0,3296 gr Bariumsulfat

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $BaS_2O_6 + 2ag$
S 18,93	S . . . . 19,19.

Man sieht nun, dass auch die Oxydation von Sulfiten in der Kälte nicht glatt verläuft, sondern zuerst das Dithionat gebildet wird; nur folgt hier, wie ich schematisch zeigen will, der Gleichung I. fast zu gleicher Zeit die Gleichung II. und es gelingt nicht, ohne Neutralisation, durch Hydroperoxyd geringere, als dem angewandten Peroxyd proportionale Mengen Bariumsulfit in Sulfat umzuwandeln.

$$\text{I.} \quad 2H_2SO_3 + H_2O_2 = 2H_2O + H_2S_2O_6$$

$$\text{II.} \quad H_2S_2O_6 + H_2O_2 = 2H_2SO_4.$$

Es könnte nun auch mit Jod dieselbe Reaction eintreten und die Beobachtungen von Sokolow und Malcewsky erscheinen mir absolut nicht unwahrscheinlich.

Aus den beiden hier beobachteten Fällen, aus der Einwirkung von Peroxyd auf Thiosulfate und Bariumsulfit ergiebt sich, dass stets 2 Molekeln Sulfit oder Thiosulfat in Reaction traten. Da ich jedoch beabsichtigte, die hier gemachten Erfahrungen auch auf andere Reactionen des Peroxydes zu übertragen, glaubte ich nichts Ueberflüssiges zu thun, wenn ich mich zuvor versicherte, ob man es hier nicht mit Ausnahmen zu thun hat, die lediglich durch die Constitution der Salze bedingt sind und unabhängig vom Peroxyd, wenigstens nicht typisch für dasselbe sein würden. Vor Allem könnte man da den Umstand geltend machen, dass

diese beiden Verbindungen häufig bimolekular reagiren und dass auch sonst einige Erscheinungen keineswegs die Annahme ausschliessen würden, dass das Molekulargewicht der Thiosulfate und Sulfite das doppelte des angenommenen betragen könnte.

Man mag sich hier nur einerseits die leichte Bildung von Natriumtetrathionat aus Natriumthiosulfat und Jod vor Augen zu halten und andererseits die leichte Rückbildung von Natriumkaliumthiosulfat aus Kaliumtetrathionat und Natriumamalgam zu vergegenwärtigen. Ferner wäre es leicht erklärlich, warum unter gewissen Umständen bei Zersetzung des Natriumthiosulfates durch Säuren Tetrathionsäure auftritt, denn diese ist wie Natriumtetrathionat bei Einwirkung von Peroxyd auch hier der zuerst gebildete Körper und bei etwas genauerer Beachtung der Arbeit von Vortmann[1]) findet man es wohl für nothwendig, dass auch hier 2 Molekeln Thiosulfat in erster Linie in Reaction treten.

Vortmann findet, dass Tetrathionsäure hauptsächlich dann entsteht, wenn im Reactionssystem ein reductionsfähiges Oxyd zugegen ist, und ich will gleich an Hand seines Versuches mit Kupferoxyd die Reaction verfolgen.

Lassen wir zwei Molekeln Salzsäure auf zwei Molekeln Thiosulfat einwirken, so sollte nach Vortmann und Vaubel nur eine Molekel Thiosulfat zersetzt werden und die freie Säure nach der ja gewiss richtigen Endreaction zerfallen. Dies geschieht jedoch nicht, sondern es müssen zwingender Weise zwei Molekeln reagiren. Die Reaction kann nun so erfolgen, dass die nach

$$2\,Na_2S_2O_3 + 2\,HCl = 2\,NaCl + Na_2S_4O_6 + H_2$$

[1]) B. 22. S. 2309.

entstehenden beiden Wasserstoffatome, welche auf das Natriumtetrathionat unter Bildung von Natriumthiosulfat und der unhaltbaren Thioschwefelsäure einwirken würden, durch das Kupferoxyd unter Bildung von Wasser und Oxydul unschädlich gemacht werden.

Eine zweite Möglichkeit wäre allerdings die, dass intermediär ein saures Natriumthiosulfat gebildet wird, welches durch Oxydationsmittel unter Condensation Natriumtetrathionat giebt.

Was die Sulfite anlangt, so besteht ja nicht der geringste Zweifel, dass dem Schwefeldioxyd das einfachste Molekulargewicht zukommt, erst das bei niedriger Temperatur erhältliche Hydrat und die Salze könnten höhere Molekulargewichte haben als angenommen.

Um nun einem solchen Einwand gleich von vorne herein den Boden zu entziehen, beschloss ich, Molekulargewichtsbestimmungen auszuführen und wandte mich erst den Thiosulfaten zu. Da aber Salze der Thioschwefelsäure, wenn überhaupt löslich, nur in Wasser löslich sind, ich jedoch einer Molekulargewichtsbestimmung in wässriger Lösung aus dem Wege gehen wollte, so begann ich die Darstellung eines Thioschwefelsäure Esters zu versuchen, möchte aber gleich bemerken, dass es mir trotz der Mühe, die ich darauf verwandte, nicht gelang, wenigstens zu jener Zeit, einer solchen zu erhalten. Erst spätere Versuche, welche Anregungen von Prof. A. Michaelis entspringen, und im Rostocker Universitätslaboratorium begonnen wurden, gaben berechtigte Hoffnung, dass ein Dialkylester der Thioschwefelsäure synthetisch, vielleicht rein erhalten werden kann. Der Vollständigkeit halber sollen auch diese Versuche hier verzeichnet werden.

Bunte war der Erste, der, um einen Constitutionsbeweis der Thioschwefelsäure zu erbringen, das Natriumsalz der Methylthioschwefelsäure herstellte. Er erhielt dasselbe durch Erwärmen einer wässrigen Lösung von Natriumthiosulfat mit berechneten Mengen Brommethyl auf dem Wasserbade unter dem Rückflusskühler. Nimmt man hier die doppelte Menge Brommethyl, so wird eine weitere Einwirkung nicht stattfinden, weil Bunte sonst gewiss darüber berichtet hätte.

Versuch I.

Ich versuchte daher ausgehend vom Bleithiosulfat durch Jodmethyl zum Dimethylester zu gelangen, indem ich Bleithiosulfat mit einem genügenden Ueberschusse von alkoholischem Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohre erhitzte. Die Temperatur wurde constant auf 70° gehalten und der Versuch durch 24 Stunden fortgesetzt. Das Bleithiosulfat nahm bald eine gelbliche Farbe an. Ausserdem befand sich in der oberen Hälfte des festen Röhreninhaltes eine verfilzte, gelbe Krystallmasse. Nachdem das Rohr geöffnet wurde, war schwacher Geruch nach Mercaptan bemerkbar. — Jodblei war nur in sehr geringen Mengen nachzuweisen; es hatte sich also höchst wahrscheinlich nur in dem Natriummethylthiosulfat analoges Bleisalz gebildet, das bei der hier eingehaltenen Temperatur keine weitere Veränderung mehr erlitt. Dasselbe wurde weiter nicht untersucht. Bei einer Temperatursteigerung von nur 10° erhielt ich schon starken Geruch nach Merkaptan, der nach dem Oeffnen des einen ziemlichen Druck enthaltenen Rohres zurückblieb. Der Ester ist also bei dieser Temperatur nicht mehr haltbar und ich suchte nach einem Salze, das der Einwirkung von Jodmethyl bei niedrigerer Temperatur zugänglich wäre.

Versuch II.

Ich fand ein solches im Silbermethylthiosulfat, das durch Fällen einer alkoholischen Lösung von Natriummethylthiosulfat und alkoholischem Silbernitrat wohl nicht frei von Natriumnitrat, aber immerhin ziemlich beständig erhalten werden kann. Trotz der niedrigen Temperatur von 60°, bei welcher Reaction eintrat, fand Zersetzung statt, bei welcher sich Merkaptan bildete.

Beim Behandeln des ziemlich schwer zu erhaltenden Silberthiosulfates, bildet sich bald derselbe gelbliche Niederschlag, den ich früher durch Fällung des Natriummethylthiosulfates mit Silbernitrat erhielt und bei Erhöhung der Temperatur tritt gleichfalls Zersetzung ein.

Versuch III.

Endlich griff ich noch zum Dimethylsulfat. Ich liess gewogene Mengen desselben in eine gut gekühlte, wässrige Lösung von Natriumthiosulfat vorsichtig zutropfen. Die Hälfte des Methylthiosulfates verschwindet unter Bildung von Natriummethylthiosulfat. Erwärmt man nun das Ganze auf dem Wasserbade, so verschwindet wohl das noch vorhandene Methylsulfat, läst jedoch nur den widerlichen Geruch von Merkaptan zurück. Auf der Oberfläche der Flüssigkeit befand sich eine ölige Schichte, die aus Methyldisulfid bestand.

Ein Versuch, den Ester analog dem Natriumthiosulfat aus Natriumsulfit durch Addition von Schwefel darzustellen unterblieb, da derselbe schon Prinz[1]) misslang.

Nach den gemachten Erfahrungen blieb mir nichts Anderes übrig, als doch die Molekular-

[1]) A. 223. S. 371.

gewichte der Salze in wässriger Lösung durch die Gefrierpunktserniedrigung zu bestimmen.

Es handelt sich hier um sehr genaue Messungen; denn wenn wir uns das Natriumthiosulfat vergegenwärtigen und annehmen, dass dasselbe vollständig dissociirt ist, so muss für das Molekulargewicht der Werth $\frac{158}{3}=52{,}66$ gefunden werden, bei doppeltem Molekurlargewichte jedoch der Werth $\frac{316}{5}=63{,}2$. Die einzigen Messungen, die mir bezüglich des Natriumthiosulfates zur Verfügung standen, stammen von Raoult.[1]) Derselbe findet für 1 gr in 100 cm³ Wasser eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,252°. Diese entspräche einem Molekulargewicht von 47,3. Dieser Werth ist aber um 5,3 von der Theorie entfernt, und da ich annahm, dass ein solcher Fehler auch positiv sein könnte, ein Molekulargewicht dann aber von 57,9 resultiren würde, welches gerade das Mittel der beiden Werthe für die Molekulargewichte der einfachen und doppelten Formel für Natriumthiosulfat darstellt, sah ich ein, dass man mit Thermometerablesung kaum genügend genaue Werthe erhalten dürfte und kam auf die Idee, diese Messungen auf thermoelektrischem Wege auszuführen. Ich theilte diesen Plan Herrn Priv.-Doc. A. Lampa mit, der eine Versuchsanordnung vorschlug, die auf der Grundidee beruht, die Temperaturdifferenz der Gefrierpunkte der Lösung und des Lösungsmittels zu messen. Das Thermoelement wurde aus Kupfer und Constantandraht verfertigt. Durch genaue Aichung wurde festgestellt, dass 1°C. Temperaturdifferenz der beiden Löthstellen einen Ausschlag von 30 Theilstrichen des Galvano-

[1]) C. r. 98. S. 510.

meters hervorruft. Zehntel Theilstriche konnten noch gut geschätzt werden.

Die Messung der Gefrierpunktserniedrigung wurde nun folgendermassen ausgeführt: Die eine Löthstelle des Thermoelementes kommt in das Lösungsmittel, das sich in einem Reagenzrohre befindet, die andere in die ebenso bewahrte Salzlösung — beide kommen in dieselbe Kältemischung. Kühlt man dieselben nun gleichmässig ab, so kann das Galvanometer keinen Ausschlag geben, sobald jedoch die Salzlösung zu gefrieren beginnt, so sinkt die Temperatur der Lösung unter die des Lösungsmittels und das Galvanometer beginnt zu wandern. Die Lösung unterkühlt sich und so wie sie zu gefrieren beginnt, schnellt das Galvanometer zurück und erreicht bald einen constanten Stand, den es ziemlich lange beibehält. Die Ablesung dieses Standes zeigt direct die Temperaturerniedrigung an. Die von Dr. A. Lampa und mir ausgeführten Messungen zeigen, dass die Bestimmungen auf diesem Wege grosser Exactheit fähig sind. Die weitere Ausarbeitung[1]) dieser Methode unterbleibt jedoch, da eine ähnliche Versuchsanordnung von Lord Kelvin bei seinen Untersuchungen über die Einwirkung des Druckes auf den Schmelzpunkt von Eis angewandt wurde.

Messungen.

Natriumthiosulfat.

Es ergaben 1,4392 gr Natriumthiosulfat gelöst in 100 cm^3 Wasser eine Erniedrigung von 0,512°;[2]) dies entspricht ($E = 18{,}7$) einem Molekulargewichte von 52,55 gegen 52,66 der Theorie für $Na_2S_2O_3$.

[1]) Monatshefte, Sitzung vom 7. Juni 1901.

[2]) Die hier angegebenen Temperaturen sind ein Mittel mehrerer Beobachtungen.

Natriumsulfit.

1,3172 gr Natriumsulfit, gelöst in 100 cm^3 Wasser, ergaben eine Erniedrigung von 0,537°; dies entspricht einem Molekulargewichte von 45,8 gegen 42, der Theorie für das einfache, und 50,4, der Theorie für das doppelte Molekulargewicht. Abgesehen davon, dass sich der gefundene Werth dem einfachen Molekulargewichte nähert, war das Salz ja auch noch nicht vollständig dissociirt und wir haben es entschieden auch hier mit Na_2SO_3 zu thun.

Nach dieser Untersuchung erübrigt mir nichts Anderes als auf die eigenthümlichen bimolekularen Reactionen des Hydroperoxydes mit Thiosulfaten und Sulfiten hinzuweisen, um im theoretischen Theile diese Reactionen zu verallgemeinern und dazu musste ich mir eben präcise die Frage beantworten, ob in diesen Fällen nicht Factoren mitspielten, die bei anderen Salzen ausgeschlossen erscheinen und die Uebertragung der hier stattgehabten Wirkungsweise des Hydroperoxydes nicht gestattet hätten.

Nachdem schon das Molekulargewicht der Thioschwefelsäure an seinem Natriumsalze festgestellt worden war, machte ich noch, wie schon früher erwähnt, weitere Versuche den Ester derselben herzustellen.

Obwohl Prinz den Satz aufgestellt hat,[1]) „dass eine Verbindung von Schwefel mit Schwefel durch Wechselwirkung von Verbindungen, bei welcher eine solche Vereinigung wohl erwartet werden dürfte nicht vor sich geht", versuchte ich doch, aus einem bald zu erörternden Grunde vom Aethylester des primären Chlorides der Schwefelsäure durch Natriummercaptid zum Diäthylester der Thioschwefelsäure zu gelangen. Die

[1]) A. 223, S. 371.

Reaction sollte dann nach folgender Gleichung vor sich gehen:

$$SO_2 \begin{matrix} OC_2H_5 \\ Cl \end{matrix} + Na\,S\,C_2H_5 = NaCl + SO_2 \begin{matrix} OC_2H_5 \\ SC_2H_5 \end{matrix}.$$

Der Schwefelsäurechlorhydrinäthylester, den ich aus Schwefeltrioxyd und Chloräthyl nur in kleinen Mengen erhielt, wurde nach der bekannten Methode aus Monochlorschwefelsäure durch Sättigen mit Äthylengas und darauffolgende Destillation im Vacuum [1]) fast quantitativ in beliebigen Mengen erhalten.

Das Natriummercaptid stellte ich durch Lösen ziemlich grosser Stücke metallischen Natriums in mit wasserfreiem Aether verdünntem Mercaptan dar. Der Kolben war mit einem Chlorcalciumrohre versehen und durch fortwährendes Schütteln während der Reaction wurde das dem Natrium anhaftende Mercaptid stets losgerissen; so erhält man schöne Ausbeuten eines rein weissen Productes.

Der Schwefelsäurechlorhydrinester wurde nun mit wasserfreiem Aether verdünnt (1 : 10) und unter starker Kühlung die äquimolekulare Menge Natriummercaptid in kleinen Portionen eingetragen. Die Reaction ist trotzdem eine ziemlich heftige. Nachdem dieselbe nicht mehr eintrat, wurde die Lösung, die nun einen essigähnlichen Geruch angenommen hatte, vom gebildeten Kochsalz abfiltrirt. Der Aether wurde im Vacuum destillirt und es hinterblieb eine klare schwere Flüssigkeit, die noch immer jenen charakteristischen Geruch besass. Einen Theil derselben behielt ich zur Analyse zurück. Mit dem anderen Theile machte ich zwei Destillationsversuche.

I. Destillirt man diese Flüssigkeit bei gewöhnlichem Drucke, so geht ein Antheil bei 70° über, dann steigt das Thermometer bis 155°, es tritt Zer-

[1]) B. 1873. S. 228. Max Müller.

setzung unter Entwickelung von Schwefeldioxyd und Salzsäure und unter Abscheidung von Kohle und Schwefel ein, das Thermometer sinkt auf 152° und es geht reines Äthyldisulfid über.

II. Unterwirft man die Flüssigkeit jedoch der Destillation im Vacuum (8 mm), so wird eine solche plötzliche Zersetzung nicht beobachtet. Im Destillate ist wohl auch Äthyldisulfid am Geruche wahrnehmbar, doch bleibt die Flüssigkeit während der Destillation klar bis zu den letzten Tropfen. Unterwirft man das Destillat abermals jetzt wie bei I. der Destillation unter gewöhnlichem Drucke, so ist auch wie bei I. wieder plötzliche Zersetzung wahrnehmbar.

Prinz arbeitete stets wie hier bei Versuch I., und ich kann in diesem Falle seine Beobachtungen bestätigen, Versuch II. erfordert jedoch eine Abänderung des Prinz'schen Satzes, so dass es heissen sollte, dass bei Wechselwirkung von Verbindungen, bei welchen eine Vereinigung von Schwefel mit Schwefel erwartet wird, unbeständige, bei gewöhnlichem Drucke und gewöhnlicher Temperatur nicht destillirbare Verbindungen entstehen. Im Uebrigen ist die leichte Zersetzlichkeit solcher Verbindungen schon voraus zu sehen.

Die folgenden Schwefelbestimmungen sollen zeigen, dass es absolut nicht ausgeschlossen ist, dass in dem von mir beobachteten Falle die Bildung des Diäthylesters der Thioschwefelsäure stattfand.

Analyse I.

0,2410 gr Substanz wurden im Einschmelzrohre mit concentrirter rauchender Salpetersäure 8 Stunden auf 180° erhitzt. Die Vereinigung der Salpetersäure mit der Substanz, welche erst nach dem Zuschmelzen erfolgte, ging unter Feuererscheinung vor sich.

Nachdem der Röhreninhalt mit Wasser verdünnt wurde, erhielt ich nach dem Abdampfen der Salpetersäure durch Fällen mit Bariumnitrat

. . . . . 0,3587 gr $BaSO_4$

In 100 Theilen 20,42 S.

Analyse II.

a. 0,2104 gr Substanz wurden mit Wasser und Brom 12 Stunden auf 220° im Einschmelzrohre erhitzt, der Röhreninhalt eingeengt und mit Bariumnitrat heiss gefällt; ich erhielt so

. . . . . 0,6206 gr $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $(C_2H_5)_2S_2O_3$
40,44 %	37,65 %.

b. 0,1632 gr Substanz wurden mit Wasser und Brom 12 Stunden auf 220° im Einschmelzrohre erhitzt, dann wurde das Einschmelzrohr geöffnet, abermals Brom zugegeben und wieder 12 Stunden bei derselben Temperatur erhitzt, bei Behandlung des Röhreninhaltes, wie bei a erhielt ich

. . . . . 0,4805 gr $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $(C_2H_5)_2S_2O_3$
40,36 %	37,65 %.

Aus Analyse I. ist zu ersehen, dass gegenüber der Analyse II. nur ungefähr die Hälfte des Gesammtschwefels zu Schwefelsäure oxydirt wurde. Die Hälfte der Theorie würde 18,82 % S. betragen, gefunden wurden 20,42 %, also um 1,6 % mehr als der Hälfte der Theorie entspricht. Vergegenwärtigt man sich die Formel der Thioschwefelsäure, respective ihres Esters, so ist ein Schwefel direct an Sauerstoff gebunden, der andere an das Alkyl; letzterer muss bei Oxydation mit Salpetersäure mit dem Äthylrest in Äthyl-

sulfonsäure übergehen, die nur sehr schwer weiter oxydirt wird. Der Erstere giebt glatt Schwefelsäure. Das Plus von 1,6 % Schwefel ist darauf zurückzuführen, dass ja etwas Äthylsulfonsäure immerhin noch weiter zu Schwefelsäure oxydirt wird.

Analyse II. zeigt, dass die Substanz mit Äthyldisulfid verunreinigt ist; die Analyse weist um 2,75 % im Mittel, mehr Schwefel auf, als der Theorie entspricht; die berechnete Menge Schwefel im Disulfid beläuft sich auf 52,46 % S.

Auch ein qualitativer Versuch mag zeigen, dass hier wahrscheinlich der Ester der Thioschwefelsäure vorliegt.

Erhitzt man die Flüssigkeit mit einem Stückchen metallischen Natrium, so tritt Feuererscheinung auf — es geht Disulfit weg und nachdem man das überschüssige Natrium mechanisch entfernt hat, giebt die Lösung des Rückstandes, filtrirt, mit Säuren Schwefelabscheidung und beim Erwärmen Geruch von Schwefeldioxyd; ferner wird durch das Filtrat Jod-Jodkaliumlösung entfärbt. Nach diesen Reactionen liegt hier ausser aller Frage Natriumthiosulfat vor; seine Bildung ist jedoch nicht einmal annähernd quantitativ und konnte deshalb nicht zur Bestimmung des Esters verwandt werden.

Theoretischer Theil.

Brühl stellte vor einiger Zeit die Ansicht auf, dass das Hydroperoxyd keine Hydroxylverbindung sei und sprach die Vermuthung aus[1]), dass sich dasselbe noch durch eine höhere Dielektricitätsconstante auszeichnen werde als Wasser.

Nach Drude besitzen Hydroxylverbindungen grosse elektrische Absorption[2]); es müsste denn Peroxyd, falls es eine Hydroxylverbindung wäre, ebenfalls anomale elektrische Absorption innewohnen. Daraufhin stellte Calvert[3]) auf Veranlassung Drude's Versuche an und fand thatsächlich die Dielektricitätsconstante des Peroxydes grösser als die des Wassers. Brühl hält von da an seine Ansicht für bestätigt. Ohne mich hier auf weitere Erörterungen einzulassen, möchte ich hier anschliessen, dass Baeyer und Villinger[4]) bald darauf, gelegentlich einer Arbeit über das Diäthylperoxyd, eine Betrachtung der Constitution des Peroxydes bringen, welche es mit guter Begründung als Bihydroxyt erscheinen lässt, als welches dasselbe schon früher angesprochen wurde. Auch die Bildung der Glycole aus Olefinen mit Hydroperoxyd und die Einwirkung derselben auf andere organische Substanzen werfen einiges

[1]) B. 28. S. 2847, 2866.
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 23. (1897) S. 267.
[3]) Drudes Ann. d. Phys. 1. S. 843.
[4]) B. 33. S. 3387.

Licht auf die Constitution dieses Körpers. Nicht um eine alte Ansicht, die genügend fundirt erscheint, zu stützen, als vielmehr dieselbe noch um Wesentliches zu erweitern, will ich nun an Hand der gemachten Beobachtungen, bei Einwirkung des Peroxydes auf Thiosulfate und Sulfite, einige Reactionen zur Sprache bringen, denen dieselben Vorgänge zu Grunde liegen mögen, die sich jedoch einer Untersuchung entziehen.

In Kürze möchte ich hier nochmals die Resultate wiedergeben, die die Analysen bei Einwirkung des Peroxydes auf Thiosulfate ergeben haben, und nur das Thiosulfat anführen, da hier im Gegensatze zum Sulfit der Vorgang ein durchsichtigerer ist und sich unter verschiedenen Bedingungen beobachten liess.

Erstens habe ich nachgewiesen, dass Peroxyd auf Natriumthiosulfat im Verhältnisse 1 : 2 unter Neutralisation mit Salzsäure fast quantitativ Natriumtetrathionat bildet.

Wir haben gesehen, dass bei Oxydation von Natriumthiosulfat mit Peroxyd im Verhältnisse 2 : 1 in der Kälte im Mittel 6,71 % vom Gesammtschwefel des Thiosulfates zu Sulfat oxydirt wurden.

Dann fanden wir bei Oxydation in demselben Verhältnisse in der Wärme im Mittel 13,01 %, also fast das Doppelte wie zuvor, des Gesammtschwefels zu Sulfat oxydirt wird.

Nach allen bisher gemachten Erfahrungen sind beim Hydroperoxyd überhaupt nur zwei Reactionsmöglichkeiten vorhanden. Entweder reagirt dasselbe als Wasser und nascirender Sauerstoff

$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$$

oder es reagirt als Bihydroxyl

$$-H_2O_2 = 2HO'.$$

Durch Beobachtung II. und III. sind, nachdem an gegebener Stelle ein Einwand ausgeschlossen wurde, beide Möglichkeiten erschöpft. Schon das blosse Gefühl dürfte einem hier sagen, dass die Zersetzung in Wasser und Sauerstoff in dem Falle eintrat, wo mit erhöhter Temperatur gearbeitet wurde. Betrachten wir die Gleichung

$$Na_2S_2O_3 + 4H_2O_2 = Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 3H_2O,$$

welche Eliasberg[1]) für die Oxydation von Natriumthiosulfat mit Peroxyd in der Wärme aufgestellt hat, so müssen wir annehmen, dass directe Oxydation eingetreten ist. Nachdem der Schwefel eines Moleküls Thiosulfat durch 4 Molekeln Peroxyd vollständig zu Schwefelsäure oxydirt wird, so sollten, wenn diese Oxydation, wie in meinem Falle in dem Verhältnisse

$$8Na_2S_2O_3 : 4H_2O_2$$

vollzogen wird $\frac{100}{8} = 12{,}5\ \%$ S zu Schwefelsäure oxydirt werden, thatsächlich wurden aber 13,01 % als Schwefelsäure nachgewiesen und die für derartiger Untersuchungen vielleicht gestattete Differenz wird hier kaum in Betracht kommen so dass hier derselbe Oxydationsvorgang stattgefunden hat, wie im Verhältnisse 1 : 4.

Für Beobachtung II. erübrigt dann nur mehr die Anschauung, dass das Hydroperoxyd als Hydroxyl reagirt hat, was Beobachtung I., welche bei derselben Temperatur gemacht wurde, bekräftigt. In diesem letzteren Falle müssen wir die Anlagerung zweier Hydroxyle annehmen, da eine direct oxydative Wirkung des Peroxydes weiter gegangen wäre als zum Natriumtetrathionat und die Bildung von Natriumsuperoxyd, in der wässrigen Lösung ganz andere Erscheinungen hervorgerufen hätte. Das

[1]) l. c.

Peroxyd hat in diesem Falle genau so reagirt wie Jodionen (J') und wird in diesem Falle auch als OH' aufzufassen sein, bei Abwesenheit von positiven Radicalen aber sollte es wie molekulares Jod (J_2) mit $(OH)_2$ bezeichnet werden. Erst wenn das Peroxyd seine Hydroxyle angelagert hat, wenn das System alkalisch wurde, beginnt Oxydation. Was bei der vollständigen Oxydation von Natriumthiosulfat zu Sulfat und Schwefelsäure durch Kaliumpermanganat mit Alkali bewirkt werden muss, geht hier selbstthätig vor sich.

Es ist bekannt, dass Schwefelwasserstoff durch Peroxyd zu Schwefel oxydirt wird, wobei sich spurenweise Schwefelsäure bildet; wir können selbstverständlich diesen Vorgang durch beide Auffassungen der Wirkungsweise des Peroxydes erklären. Nehmen wir nun aber das dem Schwefel nächst verwandte Element, den Sauerstoff, und betrachten wir die Reaction seiner analogen Wasserstoffverbindung des Wassers mit Peroxyd.

Es ist allgemein bekannt[1]), dass sich verdünnte Hydroperoxydlösungen von selbst unter Sauerstoffentwicklung zersetzen. Während man bei verdünnten Lösungen, wenn dieselben auch kühl gehalten werden und im Dunkeln stehen, eine Abnahme des Peroxydes von 2 zu 2 Tagen leicht jodometrisch nachweisen kann, gelingt dies bei dem nun von Merk in den Handel gesetzten, reinsten 30 procent. Präparate auch in längeren Zeitabschnitten nicht. Es ist also Wasser zu dieser Zersetzung unbedingt nöthig — es ist keine Selbstzersetzung des Peroxydes; diese findet erst bei erhöhter Temperatur statt. Es ist nun die Möglichkeit vorhanden, dass in der wässrigen Lösung, durch die allerdings mini-

[1]) E. Merk.

male Dissociation des Peroxydes, die freien Hydroxyle sich unter Sauerstoffentwicklung zersetzen. Die zweite Möglichkeit wäre eine Reaction, welche der zwischen Peroxyd und Schwefelwasserstoff analog wäre. Die Trägheit, mit welcher sich diese Reaction vollzieht, würde ihren Grund in der festeren Bindung der Atome finden. Hier wäre jedoch dann die Reaction des Peroxydes als Sauerstoff und Wasser ausgeschlossen, da sich zwei gleiche Elemente nicht verdrängen werden; hier müsste man an die Reaction der negativeren Hydroxyle glauben und es wäre der Beweis, dass Peroxyd als Bihydroxyl reagirt durch blosse Speculation zu erbringen. Die Reaction wäre dann, wohl verdoppelt, folgendermassen aufzufassen:

$$O\begin{matrix}\dot{H}\\ \dot{H}\end{matrix} + \begin{matrix}(OH)'\\ (OH)'\end{matrix} = \begin{matrix}\dot{H}(OH)'\\ \dot{H}(OH)'\end{matrix} + O^{\cdot\cdot}$$

Als weitere Reaction, die nach meiner Meinung hierhergehören könnte, wäre die Einwirkung von Peroxyd auf Silberoxyd unter Sauerstoffentwicklung und Reduction. Die erst jüngst von Baeyer und Villinger[1]) publicirte Arbeit, welche sich mit der Einwirkung von Peroxyd auf Silberoxyd befasst, bestätigt die Thenard'sche Theorie, dass bei genügendem Ueberschusse von Peroxyd, wenn keine mechanischen Hindernisse vorhanden sind, alles Silberoxyd zu metallischem Silber reducirt wird. Die hier entwickelte Theorie vermag diesen Vorgang wohl auch zu erklären. In der ersten Phase wird wie beim Schwefelwasserstoff der Schwefel, hier der Sauerstoff verdrängt.

$$2\,Ag_2O + 2(OH)_2 = 4Ag(OH) + O_2$$

indem sich intermediär eine wohl noch wenig untersuchte aber bei -40^0 doch vielleicht beständige

[1]) B. 34. S. 754.

Silberhydroxylverbindung bildet; diese zersetzt sich jedoch momentan zu Silber, Wasser und Sauerstoff,

$$4\,Ag(OH) = 4\,Ag + 2\,H_2O + 2\,O.$$

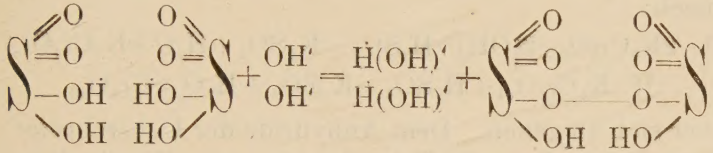
da sie bei den hier in Frage kommenden Temperaturen unhaltbar ist.

Gehen wir nun weiter und betrachten die Katalyse des Peroxydes durch Silber selbst. Es kann auch hier intermediär eine solche unhaltbare Hydroxylverbindung entstehen, die sich dann, wie in der vorhergehenden Gleichung angedeutet, sofort zersetzt; da bei dieser Reaction das Silber immer wieder regenerirt wird, geht die Zersetzung so lange fort, bis kein Peroxyd mehr in Lösung ist. Beim Quecksilber, das ebenfalls Peroxyd katalytisch zersetzt, würde dann dasselbe gelten wie beim Silber. Vom Platin und Gold sind nur saure Hydroxyde bekannt (das Platinhydroxyd hat wohl auch etwas basische Eigenschaft), wir müssen in ihnen, falls sie dissociirt sind, also freie H-Jonen annehmen, vielleicht existiren von diesen beiden Metallen jedoch auch Hydroxylverbindungen, bei deren Dissociation OH-Jonen vorhanden sind, die ebenfalls wie die des Silbers und Quecksilbers unhaltbar sind und analog zerfallen. Mit dieser Annahme liesse sich auch die Beobachtung Th. Fairley's[1]) gut vereinbaren, der fand, dass Gold und Platin von Salzsäure, wenn dieselbe mit Peroxyd versetzt ist, leicht ohne Wasserstoffentwicklung gelöst werden.

Aehnlich wie beim Thiosulfat würde Peroxyd auf concentrirte Schwefelsäure unter Bildung von Peroxydschwefelsäure reagiren, indem dieselbe dann, wie als primäres Product bei der Electrolyse von Schwefelsäure durch Hydrolyse, bei Berührung mit

[1]) Graham Otto Bd. I. S. 251.

concentrirter Schwefelsäure in Caro'sche Säure und Schwefelsäure zerfällt.[1])



und

$$H_2S_2O_8 + HOH = H_2SO_5 + H_2SO_4.$$

Zum Schlusse meiner Betrachtungen möchte ich nur noch die Katalyse von Hydroperoxyd durch Kaliumbichromat erwähnt haben.

Wenn man Hydroperoxyd auf eine Lösung von Kaliumbichromat einwirken lässt, so färbt sich die orangegelbe Flüssigkeit dunkel und es beginnt bald lebhafte Sauerstoffentwicklung. Es dürfte nun auch hier Kalihydrat und, wie beim Thiosulfat Tetrathionat, in diesem Falle überchromsaures Kalium entstehen.

$$2\,K_2Cr_2O_7 + 2(OH)' = 2\,K(OH) + K_2Cr_4O_{14}.$$

Doch wirkt die Kalilauge auf das entstandene Salz so ein, dass das Bichromat wieder vollständig rückgebildet wird und die nun freien Hydroxyle in Wasser und Sauerstoff zerfallen. — Dieser Vorgang wiederholt sich nun so lange, bis auf diese Weise alles Peroxyd zersetzt ist:

$$K_2Cr_4O_{14} + 2\,K(OH) = 2\,K_2Cr_2O_7 + H_2O + O.$$

Das Kaliumsalz ist leider ungemein zersetzlich, und ich konnte nur indirect versuchen, diese meine Anschauung zu stützen. Hält man die Reactionsbedingung

$$2\,K_2Cr_2O^7 + (OH)_2 + H_2SO_4$$

quantitativ ein, so erhält man thatsächlich dauernd keine Blaufärbung von freier Ueberchromsäure, doch

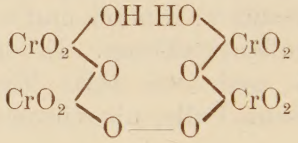
[1]) B. 34. S. 750.

bläut sich die Lösung alsbald, wenn mehr Säure zugesetzt wird. Die Reaction scheint also thatsächlich nach:

I. $2K_2Cr_2O_7+2(OH)+H_2SO_4=K_2SO_4+H_2O+K_2Cr_4O_{14}$

II. $K_2Cr_4O_{14}+H_2SO_4=K_2SO_4+H_2O+Cr_4O_{13}$

vor sich zu gehen. Dem Anhydride der Ueberchromsäure käme dann die Formel Cr_4O_{13} zu. Würde diese Verbindung in $2Cr_2O_3$ zerfallen, so müssten 7O frei werden und diese Menge Sauerstoff würde auch bei der Zersetzung von Ueberchromsäure zu Chromioxyd beobachtet. Die Ueberchromsäure besässe dann ähnliche Constitution, wie die Ueberschwefelsäure und wäre durch folgendes Formelbild darzustellen:



Am Ende dieser Arbeit sei es mir noch gestattet, Herrn Prof. E. Lippmann, der mir während ihrer Ausführung mit bestem Rathe zur Seite stand, meinen ergebensten und wärmsten Dank auszusprechen.